

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

51

Int. Cl. 2:

G 01 N 33/22

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

G 01 N 21/34

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 35 769 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 35 769

21

Aktenzeichen:

P 26 35 769.7

22

Anmeldetag:

9. 8. 76

43

Offenlegungstag:

22. 9. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

17. 3. 76 USA 667746

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Messung des Heizwertes eines Brennstoffes im gasförmigen Zustand und Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens

71

Anmelder:

Thermo Electron Corp., Waltham, Mass. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Bardehle, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder:

Dewey, C. Forbes, Belmont, Mass. (V.St.A.)

DT 26 35 769 A 1

3

Patentansprüche

1. Verfahren zur spektrophotometrischen Bestimmung des Heizwertes eines Brennstoffes im gasförmigen Zustand, der zwei oder mehr Bestandteile enthält, deren Spektren sich in wenigstens einem Bereich überlappen, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - a) Messung des Anteiles der Strahlungsenergie, der von einem solchen Brennstoff in einem Spektralbereich absorbiert wird, in welchem zwei oder mehrere Bestandteile ein überlappendes Spektrum haben und die Energieabsorption eine bekannte Funktion des zusammengesetzten Beitrages zu dem Heizwert durch die Bestandteile ist, die ein überlappendes Spektrum in dem genannten Spektralbereich aufweisen,
 - b) Messung der relativen Konzentration anderer Bestandteile, die zum Heizwert des Brennstoffes beitragen, deren Konzentration eines jeden anderen Bestandteiles proportional ist zum Heizwertbeitrag, so daß der Heizwertbeitrag der anderen Bestandteile erhalten wird, und
 - c) Zusammenfassung der Heizwertbeiträge dieser Messungen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die relative Konzentration der anderen beitragenden Bestandteile durch Kontrolle des Anteiles absorbiertener Strahlungsenergie in einem zweiten Spektralbereich gemessen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Anwendung eines ersten Spektralbereiches, dessen Spektralcharakteristik ein Durchlaßband mit einer Halbwertsbandbreite von etwa 1,5 % bei einem Wellenlängenzentrum von etwa 6,83 Mikron aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung im ersten Spektralbereich und im zweiten Spektralbereich gleichzeitig durchgeführt wird.

709838/0541

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Messung im ersten Spektralbereich und die Messung im zweiten Spektralbereich abwechselnd in schneller Folge durchgeführt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Bestimmung des Heizwertes von Paraffinkohlenwasserstoffen als Bestandteile in einem Brennstoff in gasförmigem Zustand, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte:
 - a) Messung des Anteiles an Strahlungsenergie, der in einem schmalen Wellenlängenband mit dem Zentrum von etwa 6,83 Mikron absorbiert wird, um Informationen zu erhalten, die für den gemeinsamen Beitrag der Paraffinkohlenwasserstoffe als Bestandteile des Brennstoffes außer Methan zum Heizwert kennzeichnend sind, wobei die absorbierte Energie eine bekannte Funktion des gemeinsamen Beitrages zum Heizwert ist,
 - b) Messung des Anteiles der Strahlungsenergie, der bei einer vorbestimmten Wellenlänge absorbiert wird, um Informationen zu erhalten, die für die relative Konzentration des Methan-Bestandteiles im Brennstoff kennzeichnend sind, wobei die Konzentration proportional zum Heizwertbeitrag der Methan-Komponente ist und damit eine Information erhalten wird, die für den Beitrag des Methanbestandteiles zum Heizwert kennzeichnend ist,
 - c) Messung des Anteiles von Strahlungsenergie, der von bekannten Mengen eines bekannten Materials im gasförmigen Zustand bei der gewählten Wellenlänge absorbiert wird, um Informationen zum Zwecke der Kalibrierung zu erhalten, und
 - d) Zusammenfassung der für den Heizwertbeitrag kennzeichnenden Informationen, um einen Meßwert für den Heizwert zu erhalten.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Messungen kontinuierlich durchgeführt werden.

709838/0541

ORIGINAL INSPECTED

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bzw. 6 und 7 zur Bestimmung des Heizwertbeitrages von zwei oder mehr spezifischen Stoffen in einer gasförmigen Mischung, gekennzeichnet durch die Stufen:
- a) Bestrahlung des Gasgemisches mit Strahlungsenergie in einem Wellenlängenband, dessen Zentrum etwa in einem Spektralbereich derart liegt, daß der Ausdruck
- $$\int_0^{\infty} h(\lambda) f(\lambda) d\lambda$$
- nahezu gleich ist für alle derartigen spezifischen Stoffe, worin mit $h(\lambda)$ die optische Untersuchungsfunktion mit Zentrum bei einem Wellenband λ und mit $f(\lambda)$ der Absorptionsquerschnitt pro Heizwerteinheit eines ausgewählten Stoffes bezeichnet ist,
- b) Messung des Anteiles der von der Gasmischung absorbierten Strahlungsenergie.
9. Verfahren nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch die Anwendung eines Wellenlängenbandes mit einer Halbwertsbreite von etwa 1,5%.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 oder 9 zur Bestimmung des Heizwertbeitrages von zwei oder mehr Paraffinkohlenwasserstoffen in einer Gasmischung, die zwei oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, gekennzeichnet durch die Stufen:
- a) Bestrahlung der Gasmischung mit Strahlungsenergie in einem Wellenlängenband, dessen Zentrum etwa bei 6,83 Mikron liegt, und die absorbierte Strahlungsenergie eine bekannte Funktion des Heizwertes der Kohlenwasserstoffe ist,
- b) Messung des Anteiles der von der Gasmischung absorbierten Strahlungsenergie.
11. Verfahren nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch die Anwendung eines Wellenlängenbandes mit einer Halbwertsbandbreite von etwa 1,5 %.

12. Spektrometrische Vorrichtung zur während eines Intervalls kontinuierlichen Bestimmung des Gesamtheizwertes eines Brennstoffes im gasförmigen Zustand, gekennzeichnet durch:
- a) wenigstens eine Einrichtung (11, 14) zur Übertragung von Strahlungsenergie, die Strahlungsenergie (10) mit bestimmter Spektralcharakteristik aussendet,
 - b) wenigstens einen Detektor (26) zur Umwandlung von Strahlungsenergie in Informationen, die für die Intensität derselben kennzeichnend sind,
 - c) eine Vielzahl von Zellen (20, 21, 22) zur Aufnahme und Bewahrung von Material im gasförmigen Zustand und zum Durchlaß der Strahlungsenergie durch die Zellen zum Detektor (26);
 - d) Mittel (24, 40, 41, 42 bis 48) zum Richten der Strahlungsenergie auf den Detektor (26) durch wenigstens eine der Zellen (21), die den zu messenden gasförmigen Brennstoff enthalten,
 - e) Mittel (24, 40, 41, 42 ^{zum Richten} bis 48) der Strahlungsenergie zum Detektor (26) durch wenigstens eine der Zellen (20, 22), die ein gasförmiges Material bekannter Zusammensetzung enthält,
 - f) Mittel (30, 130, 131) zur Bestimmung der Intensität der Strahlungsenergie, die auf den Detektor (26) gerichtet ist,
 - g) Mittel (30, 130, 131) zur Bestimmung der Intensität der Information des Detektors (26) und
 - h) Mittel (140, 141) zur Verarbeitung der Information, um die gemeinsame Information über den Anteil der vom Brennstoff absorbierten Strahlungsenergie zum Gesamtheizwert in Beziehung zu setzen.
13. Spektrophotometrische Vorrichtung nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch eine Einrichtung (15 bis 19) zur Richtung der Strahlungsenergie in einer Vielzahl von vorbestimmten Wellenlängenbändern zum Detektor (26) in abwechselnder Folge und eine Einrichtung zur Bestimmung der Intensität der Strahlungsenergie in abwechselnder Folge.

14. Spektrophotometrische Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Spektralcharakteristik einer der vorbestimmten Wellenlängenbänder ein Durchlaßband enthält, das eine Halbwertsbandbreite von etwa 1,5% mit einem Zentrum bei einer Wellenlänge von etwa 6,83 Mikron aufweist.
15. Spektrophotometrische Vorrichtung nach Anspruch 12 zur während eines Intervalls kontinuierlichen Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffbestandteilen in gasförmigem Zustand, gekennzeichnet durch:
- a) wenigstens eine Übertragungseinrichtung (38) für Strahlungsenergie, die Strahlungsenergie mit vorbestimmter Spektralcharakteristik überträgt, wobei die Absorption dieser Energie durch die Brennstoffbestandteile in gasförmigem Zustand in funktioneller Beziehung zum Heizwert dieser Brennstoffbestandteile steht,
 - b) wenigstens einen Detektor (26) zur Umwandlung von Strahlungsenergie in eine hiervon abhängige Information, die für die Intensität derselben kennzeichnend ist,
 - c) wenigstens eine Zelle (20, 21, 22), die die Brennstoffbestandteile in gasförmigem Zustand aufnimmt und enthält und Strahlungsenergie zum Detektor (26) durchläßt,
 - d) Mittel zum Richten der Strahlungsenergie zu dem Detektor durch die Zelle, die gasförmige Brennstoffbestandteile enthält, und
 - e) Mittel (141) zur Bestimmung der Intensitätsinformation des Detektors (26), um Informationen zu erhalten, die zum Heizwert der gasförmigen Brennstoffbestandteile in Relation stehen.
16. Spektrophotometrische Vorrichtung nach Anspruch 15 zur Messung des Heizwertes von Äthanhomologen-Bestandteilen eines gasförmigen Brennstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß eine Übertragungseinrichtung vorhanden ist zum Aussenden von Strahlungsenergie, die ein charakteristisches Spektrum mit einem Zentrum bei 6,83 Mikron und einer Halbwertsbandbreite von etwa 1,5 % aufweist.

Dipl.-Ing. Heinz Bardehle
Patentanwalt
8 München 22, Herrstr. 15, Tel. 29 25 53
Postanschrift München 26, Postfach 4

Mein Zeichen: P 2381

München, den 9. Aug. 1976
we

Anmelder: Thermo Electron Corporation
101 First Avenue
Waltham, Massachusetts 02154
USA

Verfahren zur Messung des Heizwertes eines Brennstoffes
im gasförmigen Zustand und Vorrichtung zur Durchführung
dieses Verfahrens

Die Erfindung liegt allgemein auf dem Gebiet der Kalorimetrie und betrifft insbesondere ein spektrophotometrisches Verfahren für die Messung des Heizwertes eines Brennstoffes im gasförmigen Zustand. Mit dem Begriff "Heizwert", der im folgenden angewandt wird, ist die Wärmemenge gemeint, die bei der Verbrennung einer bekannten Menge einer Substanz frei wird. Der Begriff "Gesamtheizwert", der nachfolgend gebraucht wird, betrifft die zusammengefaßten Heizwerte, die von jedem der Stoffe einer Mischung von Substanzen zum Heizwert beigetragen werden.

Der Heizwert einer Substanz ist von besonderem Interesse, weil er die Grundlage für die Bestimmung des wirtschaftlichen Wertes einer solchen Substanz als Brennstoff dient. Die verbrennbaren Bestandteile eines typischen gasförmigen Brennstoffes, wie z.B. Naturgas oder substituiertes Naturgas (SNG) umfassen die Kohlenwasserstoffe Methan, Äthan, Propan, Butan, Pentan und deren Isomere. Diese Kohlenwasserstoffe, die als gesättigte oder Paraffinkohlenwasserstoffe bekannt sind, stellen zusammengefaßt eine homologe Reihe dar, deren Glieder sich durch die Zunahme an CH_2 unterscheiden. In einem typischen gasförmigen Brennstoffgemisch ist Methan CH_4 der einfachste Bestandteil und macht mehr als 80 % (Volumenprozent) der aktiven Bestandteile des Brennstoffes aus. Die schwereren Paraffinkohlenwasserstoffbestandteile Äthan, Propan, Butan usw., die nachfolgend als "Äthanhomologen"-Bestandteile bezeichnet werden, zählen im allgemeinen als Ausgleich für bestimmte verbrennbare Komponenten. Bereits vor dem Versand an die Hauptverteilerstellen werden in bestimmten Reinigungsverfahren unerwünschte Verunreinigungen und eine Reihe anderer Kohlenwasserstoffe, die im ungereinigten Gas enthalten sind, entfernt. Deshalb ist es bei der Bestimmung des Gesamtheizwertes meist möglich, andere Bestandteile als Paraffinkohlenwasserstoffe außer Acht zu lassen.

Die üblichen Verfahren zur Messung des Heizwertes, die auf diesem Fachgebiet bekannt sind, sind (1) die Verbrennungskalorimetrie, (2) die Gaschromatographie und (3) die Massenspektrometrie. Bei der Verbrennungskalorimetrie wird die bei der Verbrennung frei werdende Wärme direkt gemessen. Die Gaschromatographie und die Massenspektrometrie sind Methoden, bei denen jeder Bestandteil abgetrennt und bestimmt wird und es wird die relative Konzentration hiervon gemessen. Da man den Heizwert jedes Bestandteiles einer Mischung kennt, kann der Gesamtheizwert aus diesen Bestimmungen heraus zusammengesetzt werden. Eine weitere Methode der Bestimmung der einzelnen Bestandteile und der Messung der relativen Konzentration derselben ist die Absorptionsspektroskopie. Diese Methode hat jedoch bisher nur geringe Anwendung bei der Kalorimetrie gefunden, weil bei der genauen Bestimmung der relativen-

- 7 -
8

Konzentration aller interessierenden Bestandteile praktische Schwierigkeiten auftreten.

Obwohl jede der vorgenannten Methoden von gewissem Wert bei bestimmten Anwendungen ist, weist jede von ihnen einen oder mehrere der nachfolgenden Mängel auf:

1. Die Durchführung erfordert geübtes Personal;
2. Verzögerung bis zum Vorliegen der Ergebnisse;
3. Mangelnde Wiederholbarkeit;
4. Zerstörung der Proben;
5. Schwerfällig arbeitende oder teure Gerätschaften;
6. Mangelnde Genauigkeit, weil es nicht möglich ist, die Komponenten vollständig zu unterscheiden bzw. zu analysieren.

Der vorliegenden Erfindung liegt - insgesamt gesehen - die Aufgabe zugrunde, ein neues, einfaches und sicheres Verfahren zur Messung des Gesamtheizwertes (Kalorimetrie) einer Mischung aus bekannten gasförmigen Materialien anzugeben.

Das Verfahren soll ohne Prüfung eines Musters oder ohne Verwendung eines Teiles hiervon durchführbar sein.

Es gehört ^{ferner} zur Aufgabe der Erfindung, eine Vorrichtung (Kalorimeter) für eine genaue, wiederholbare und kontinuierliche Bestimmung bzw. Kontrolle des Heizwertes gasförmiger Brennstoffe anzugeben, die allgemein als Naturgas und substituiertes Naturgas (SNG) bekannt sind. Die Vorrichtung soll allgemein anwendbar sein, eine ausreichende Genauigkeit für kommerzielle Zwecke haben und praktikabel gestaltet sein. Ferner gehört es zur Aufgabe der Erfindung, das Strahlungsenergieabsorptionsspektrum einer Mischung von Substanzen in der Weise zu bestimmen, daß eine brauchbare Information ohne direkte Bezugnahme auf das Vorhandensein oder die relative Konzentration einzelner Bestandteile erhalten wird.

Zur Lösung dieser Aufgabe und ihrer einzelnen Teile dienen die in den Patentansprüchen angegebenen Verfahren bzw. Vorrichtungen.

Bei der vorliegenden Erfindung wird somit die Intensität der Strahlungsabsorption einer Probe des Gasgemisches gemessen, die von einer Strahlungsenergiequelle mit bekannter Spektralcharakteristik bestrahlt wird. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß wenigstens ein besonderes Wellenlängenband existiert, in welchem mehr als ein Bestandteil der Mischung eine Strahlungsabsorption in Abhängigkeit ihres charakteristischen Heizwertes zeigt. Es wurde gefunden, daß in einem Wellenlängenbandzentrum um 6,83 Mikron die üblichen Paraffinkohlenwasserstoffe, die in Naturgas oder in SNG enthalten sind, ausgenommen Methan, eine Strahlungsabsorption in nahezu linearem Verhältnis zu ihrem Heizwert zeigen.

Zur Erläuterung der Erfindung und ihrer Merkmale dient die folgende Beschreibung zusammen mit den Zeichnungen.

Es zeigen:

- Fig. 1 ein Blockdiagramm für eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung,
- Fig. 2 ein Diagramm der Intensität gegenüber der Wellenlänge einer typischen Strahlungsquelle, wobei ein enges Spektralbandpaar gezeigt ist, das aus dem Spektralbereich ausgewählt ist,
- Fig. 3 ein Diagramm der Intensität gegenüber der Wellenlänge, wobei ein schmales Spektralbandpaar, ausgewählt aus Fig. 2, gezeigt ist, das bei einer Probe gemessen ist, die eine unbekannte Strahlungsabsorption in einem der schmalen Spektralbänder hat,
- Fig. 4 ein Diagramm, das den Zusammenhang von Heizwert und Intensität der übertragenen Strahlung für eine Mischung von Bestandteilen zeigt, die eine Strahlungsabsorption

in einem schmalen Wellenband mit Zentrum bei etwa 6,83 Mikron zeigt,

Fig. 5 ein schematisches Diagramm, teilweise in Blockform, einer Ausführungsform der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung,

Fig. 6 ein schematisches Diagramm, teilweise in Blockform, einer weiteren Ausführungsform der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung,

Fig. 7 ein schematisches Diagramm, teilweise in Blockform eines weiteren Ausführungsbeispiels der Erfindung,

Fig. 8 ein Diagramm der Wellenlänge gegenüber dem Absorptionsquerschnitt für zwei Proben, die überlappende Spektren haben,

Fig. 9 die Verwendung des Absorptionsquerschnittes gemäß Fig. 8 bei der Messung des Heizwertes,

Fig. 10 ein Diagramm, ähnlich dem gemäß Fig. 9, das die Anwendung des Absorptionsquerschnittes bei der Messung des Heizwertes einer dritten Probe zeigt,

Fig. 11 ein Diagramm der Bandbreite gegenüber der optischen Untersuchungsfunktion mit Wellenlängenzentrum λ_0 .

In Fig. 1 ist eine Vorrichtung für das Verfahren der Erfindung dargestellt, die eine Strahlungsenergiequelle 11, eine Einrichtung 14 zur Selektion des Wellenbandes, eine optisch durchlässige Zelle 21 für die Aufnahme der Probe der Substanz, deren Heizwert gemessen werden soll, einen optischen Detektor 26 und einen Prozeßrechner 140 als Aufzeichner für ein Mehrfachfunktionssignal enthält, der durch elektrische Verbindung 29' an den Detektor 26 angeschlossen ist.

Um eine Anwendungsmöglichkeit der Erfindung bei der Messung des Heizwertes einer gasförmigen Substanz zu zeigen, die in der optisch durchlässigen Zelle 21 untergebracht ist, wird auf die Fig. 1 bis 3 verwiesen. Die Strahlungsenergiequelle 11 und die Einrichtung 14 zur Selektion des Wellenbandes stehen in Wechselwirkung zueinander, um den Strahl 10 zur Untersuchung der Strahlungsenergie zu bilden

und ihn durch die optisch durchlässige Zelle 21 für die Probe zu leiten. Der Strahl 1c weist die gewünschte Spektralcharakteristik der Strahlung auf, die durch die Probe hindurchgeht und die auf den optischen Detektor 26 auftrifft und dabei eine Intensität hat, die dem Heizwert der Probe entspricht.

Die Strahlungsquelle 11 kann beispielsweise ein weißglühender Braht sein. Die Kurve 60 in Fig. 2 stellt den breiten Spektralcharakter der Strahlung dar, die durch die Quelle 11 ausgesandt wird. Die Einrichtung 14 zur Selektion des Wellenbandes kann ein optisches Filter geeigneter Durchlaßcharakteristik enthalten. Die Kurven 62 und 64 geben die Strahlung der Intensitäten A und B wieder, die durch das optische Filter für ein geeignetes schmales Wellenband hindurchgehen, das für ein Paar ausgewählter Wellenlängen λ_A und λ_B zentriert ist.

Die beiden Wellenlängen sind derart ausgewählt, daß die Strahlung der Wellenlänge λ_A nicht wesentlich von der Probe absorbiert wird, während die Strahlung der Wellenlänge λ_B von der Probe absorbiert wird im Verhältnis zum gemeinsamen Heizwert einiger der Bestandteile der Mischung, dargestellt durch die Abhängigkeit, die in Fig. 4 gezeigt ist.

Die Kurven 66 und 68 der Fig. 3 zeigen die Intensitäten A' und B' der Strahlungsenergie bei Wellenlängen λ_A und λ_B , die die Zelle 21 durch die Probe passiert haben, wobei die Intensität von λ_B durch Strahlungsabsorption in der zu messenden Probe zum Wert B' verringert wurde.

Der gemeinsame Heizwert der oben genannten bestimmten Bestandteile ist gegeben durch den Vergleich der Strahlungsenergieintensitäten bei λ_A und λ_B , die durch die Probe hindurchgegangen sind.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß in Bereichen, in denen die Spektren überlappen, ein Wellenband ausgewählt werden kann,

das bei Messung der Absorption in diesem zu einer verwendbaren Information über diejenigen Bestandteile führt, die überlappende Spektren besitzen. So ist beispielsweise gefunden worden, daß ein Strahl zur Untersuchung der Strahlungsenergie, der ein charakteristisches Spektrum hat, das ein schmales Wellenband, zentriert um eine Wellenlänge von 6,83 Mikron, enthält und eine Halbwertsbandbreite von 1 bis 2 % hat, eine Durchlaßintensität durch Mischungen von Äthanhomologen-Bestandteilen ergibt, die typisch ist für gasförmige Brennstoffe und die dem Heizwert einer Äthanhomologen-Mischung nahezu linear proportional ist. Die Anwendung eines Strahles zur Untersuchung der Strahlungsenergie mit einem schmalen Wellenband, der ein charakteristisches Spektrum mit einem Zentrum von etwa 6,83 Mikron und eine Halbwertsbandbreite von 1,5 % hat, ist geeignet für die Messung des Beitrages der Äthanhomologen-Bestandteile zum Gesamtheizwert eines gasförmigen Brennstoffes.

Der Heizwert der Methankomponente kann in ähnlicher Weise durch Messung der absorbierten Strahlungsenergiemenge in einem schmalen Band bestimmt werden, das der relativen Konzentration des Methans entsprechend ausgewählt ist. Aus dem erhaltenen Intensitätswert, der der relativen Konzentration von Methan entspricht, kann der dem Methan zuzuschreibende Heizwert berechnet werden.

Die Berechnung des Gesamtheizwertes erfolgt aufgrund der Gleichung:

$$H_T = H_M \cdot C_M + F \cdot H_E \cdot C_E ; \quad (1)$$

H_T ist der Gesamtheizwert des Brennstoffes,

H_M ist der Heizwert des Methanbestandteiles,

C_M ist der Anteil der relativen Konzentration des Methanbestandteiles,

H_E ist der zusammengesetzte Heizwert je Einheit an absorbierte Strahlungsenergie der Bestandteile, die die Strahlungsenergieabsorption in einem schmalen Wellenband zeigen, dessen Mitte bei 6,83 Mikron liegt,

C_E ist der gemessene Anteil der absorbierten Strahlungsenergie im genannten Wellenband um 6,83 Mikron und

F ist ein vorbestimmter Kompensationsfaktor zur Korrektur der Kalibrierung.

Obwohl bei dem Verfahren der Erfindung für die Bestimmung der relativen Konzentration des Methans zur Messung der Absorption ein schmales Wellenband vorgeschlagen wird, kann auch jede andere übliche Methode benutzt werden, mit deren Hilfe der Beitrag des Methanbestandteiles am Heizwert gemessen werden kann. Der Heizwert jedes anderen wesentlichen Bestandteiles kann ähnlich bestimmt werden.

Das Verfahren der Erfindung kann unter Verwendung eines geeigneten Infrarotabsorptionsinstrumentes durchgeführt werden, mit dem man die für die Anwendung erforderliche Selektivität und Genauigkeit erreichen kann. So kann beispielsweise ein handelsübliches Infrarot-Zweistrahl-Spektrophotometer verwendet werden, das für die Messung der Absorption der Probe an jedem Paar von Wellenlängen λ_A und λ_B , wie oben angegeben, geeignet ist. Eine bevorzugte Ausführungsform einer Vorrichtung, mit der die Erfindung durchgeführt werden kann, besteht in der Verbesserung einer Vorrichtung des Typs, der in der US-PS 3 853 407 des gleichen Erfinders mit der Bezeichnung "Mehrfachpfadspektrophotometer; Verfahren und Vorrichtung" beschrieben ist. Es wird deshalb auf diese Patentschrift Bezug genommen.

Fig. 5 zeigt ein schematisches Diagramm einer Vorrichtung, die derjenigen ähnlich ist, die in der genannten US-PS beschrieben ist und eine erste Analyseeinrichtung 38 sowie eine zweite Analyseeinrichtung 138 enthält. Bei dieser Ausführungsform ist die Analyseeinrichtung 38 für die Messung der Konzentration an Methan bestimmt, womit gleichzeitig der Heizwert desselben bestimmt wird, während die zweite Analyseeinrichtung 138 für die Messung des Heizwertes der Äthanhomologen-Bestandteile nach dem Verfahren dieser Erfindung bestimmt ist. Jede Analyseeinrichtung enthält eine Lichtquelle 11, ein Lichtsammelsystem 12, eine erste Einrichtung 14 zur Selektion des Wellenbandes für die Analyseeinrichtung 38 zur Bestimmung des Methans, eine zweite Einrichtung 114 zur Selektion des Wellenbandes für die Analyseeinrichtung 138 für die Äthanhomologen, wobei jede Einrichtung zur Selektion des Wellenbandes wenigstens zwei Filterelemente 15 und 17 bzw.

16 und 18 zur Selektion in abwechselnden schmalen Spektralbändern jeder Quelle 11 aufweist. Eines der Filterelemente in der zweiten Einrichtung 114 zur Wellenlängenselektion ist dazu bestimmt, Strahlungsenergie in einem schmalen Wellenband, das 6,83 Mikron einschließt, durchzulassen. Die Filterelemente 15, 17 und 16, 18 arbeiten in der Weise zusammen, daß Wellenlängen, die zu λ_A und λ_B korrespondieren, wie oben bei der Beschreibung des Verfahrens der Erfindung angegeben, ausgewählt werden. Nach jeder Einrichtung 14 und 114 zur Selektion des Wellenbandes ist eine Vielzahl von optisch durchlässigen Zellen angeordnet, insbesondere eine neutrale Zelle 20, eine Probenzelle 21 und eine Bezugzelle 22, die parallel angeordnet sind und von denen die letzten zwei dazu bestimmt sind, die unbekannte Probe und die Kalibrierungsprobe aufzunehmen, wie es in der genannten US-PS beschrieben ist. Rohrleitungen 31 und 32, die parallel oder in Serie verbunden sind, leiten die unbekannte Probe in jede Probenzelle 21. Jede Gruppe von drei Zellen 20, 21 und 22 ist im gleichen radialen Abstand von einer Drehachse 24 angeordnet. Konkavspiegel 40 und 41 an jeder Drehachse 24 nehmen die Strahlung auf, fokussieren sie abwechselnd je durch die Probenzelle 21, die neutrale Zelle 20 und die Bezugzelle 22 unter Anwendung von Spiegeln 42, 44, 45, 47 sowie 46 und 48, die in gleichem radialen Abstand um jede Drehachse 24 angeordnet sind. Die in fester Position angeordneten Spiegel können auch durch einen Satz von rotierenden Spiegeln ersetzt werden, die wie bei einem Periskop an gegenüberliegenden Enden einer jeden Drehachse angeordnet sind.

Die Strahlung, die durch die einzelnen Zellen hindurchgegangen ist, wird auf die jeweiligen Detektoren 26 gerichtet, die die Information über die Intensität in ein elektrisches Signal umwandeln, das für eine Weiterverarbeitung geeignet ist. Die Detektoren 26 sind solche, die üblicherweise bei der optischen Spektroskopie verwendet werden. Falls gewünscht, können diese Detektoren 26 mit einer geeigneten, auf die Strahlung gerichteten Optik irgendwo angeordnet sein. Eine elektrische Verbindung 29 von jedem der Detektoren 26 überträgt die Signale jeweils zu einem ersten Prozeßrechner 30, der

mit der Analyseeinrichtung 38 für das Methan verbunden ist, und zu einem zweiten Prozeßrechner 130, der mit der Analyseeinrichtung 138 für die Äthanhomologen verbunden ist. Die Synchronisiergeräte 131 an den Analyseeinrichtungen 38 und 138 wirken jeweils mit den einzelnen Wellenlängenselektoren 14 und 114 und mit jeder Drehachse 24 zusammen, um den einzelnen Prozeßrechnern 30 und 130 die Wellenlänge einzugeben, die übertragen wird und mit der die Zellen bestrahlt werden. Die Synchronisationsinformation kann in jeder üblichen Weise durchgeführt werden. Der Prozeßrechner 30 für das Methan verarbeitet die Intensitätsinformation von seinem Detektor in Abhängigkeit von der relativen Konzentration des Methans, um den Heizwert des Methanbestandteiles zu berechnen. Der Prozeßrechner 130 für die Äthanhomologen verarbeitet die Intensitätsinformation von seinem Detektor 26, um den zusammengesetzten Heizwert der Äthanhomologen-Bestandteile ohne direkte Bezugnahme auf die relative Konzentration der einzelnen Bestandteile zu berechnen. Ein Prozeßrechner und Aufzeichnungsgerät 140 erhält Informationen von den Prozeßrechnern 30 und 130, um den Gesamtheizwert des gasförmigen Brennstoffes zu bestimmen und aufzuzeichnen.

Obwohl die Detektoren 26, die Synchronisiergeräte 131, die Prozeßrechner 30 und 130 und der Prozeßrechner und Aufzeichner 140 als getrennte Einheiten gezeigt sind, ist es selbstverständlich, daß alle Funktionen in einer integrierten Einheit 141 untergebracht sein können, wie dies in den Fig. 6 und 7 gezeigt ist.

Im vorliegenden Ausführungsbeispiel enthalten die Filterelemente 15, 17 sowie 16, 18 der jeweiligen Wellenlängenselektoren 14 und 114 ein geeignetes dielektrisches Vielschichtfilter, das ein schmales Durchlaßband hat. Beispielsweise ist ein Durchlaßband von 1,5 % Halbwertsbreite ausreichend. Jeder andere der üblichen Wellenlängenselektoren kann verwendet werden, einschließlich zusätzlich angebrachter Filter und Gaszellenfilter, die in geeigneter Weise in den Lichtstrahl zwischen der Quelle 11 und dem Detektor 26 angeordnet sein können. Die Verwendung einer

oder mehrerer Strahlungsquellen mit entsprechender Spektralcharakteristik anstelle einer Schwarzkörper-Strahlungsquelle 11 ermöglicht es, ohne Filter zu arbeiten.

Fig. 6 zeigt in Blockdiagrammform eine andere Einrichtung, mit der das Verfahren der Erfindung zur Messung des Heizwertes eines gasförmigen Brennstoffes, der Methan und Äthanhomologe-Bestandteile enthält, durchgeführt werden kann. Um die erforderlichen unbekannten Meßwerte zu erhalten, wird nur eine einzelne Probenzelle 21 verwendet. Die Einrichtung 14 zur Selektion der Wellenlänge enthält ein optisches Bandpaßfilter des vorangehend beschriebenen Typs, durch den die Wellenlänge von 6,83 Mikron hindurchgehen kann, bezeichnet als Äthanhomologen-Filter 15, ein optisches Bandpaßfilter zum Durchlaß einer Wellenlänge, die entsprechend der relativen Konzentration von Methan ausgewählt ist, bezeichnet als Methan-Filter 16, und ein optisches Bandpaßfilter für den Durchlaß einer Wellenlänge, die ausgewählt ist für den Fall des Mangels einer Abhängigkeit von der Anwesenheit entweder von Methan oder von Äthanhomologen-Bestandteilen. Dieses zuletzt beschriebene Filter ist als neutrales Bezugsfilter 19 bezeichnet. Das neutrale Bezugsfilter 19 versieht die Funktion der Auswahl der Wellenlänge λ_A sowohl für die Methanmessung als auch für die Äthanhomologen-Messung, wie es in der vorangehenden Beschreibung des Verfahrens der Erfindung angegeben ist.

Eine weitere Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung ist in Fig. 7 in Form eines Blockdiagrammes dargestellt. Die Einrichtung 14 zur Selektion des Wellenbandes enthält hier ein neutrales Bezugsfilter 19 und ein Vielfach-Durchlaß-Bandfilter 13, in welchem die Funktionen des Äthanhomologen-Filters 15 und des Methanfilters 16 derart vereinigt sind, daß der Prozeßrechner 141 für Synchronisierung und Aufzeichnung die Intensitätsinformationen auswertet, die auf das resultierende Spektrum zurückzuführen sind und dem Gesamtheizwert der Probe entsprechen. Diese Ausführungsform ist so zu

verstehen, daß der relative Durchlaß durch das Filter 13 innerhalb der beiden Meßwellenbänder auf ein spezifisches, empirisch zu bestimmendes Verhältnis justiert ist. Bei dieser Art der Vorrichtung ist die Zahl der Meßstufen, die zur Bestimmung des Gesamtheizwertes verwendet werden, weiter reduziert.

Die Durchführbarkeit des Verfahrens der Erfindung ist empirisch überprüft worden; nachfolgende Grundregeln sollen zur Erläuterung dienen. Damit ist jedoch nicht eine Begrenzung der Erfindung verbunden, sondern die Grundregeln werden als Theorie der Arbeitsweise dargelegt. Bei der Anwendung von Maßnahmen, die auf diesen Grundregeln beruhen, sollen weitere Ausführungsformen für die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung erläutert werden. Es wird dabei auf die Figuren 8 bis 11 zusammen mit den nachfolgenden Erläuterungen Bezug genommen.

Die Absorption von Strahlungsenergie bei chemischen Stoffen im gasförmigen Zustand ist eine Funktion der Temperatur, des Druckes, der Konzentration und der Dicke der Probe des Stoffes. Jeder chemische Stoff zeigt jedoch eine einheitliche Funktion im Verhältnis zur Absorption, wenn er unter stets gleichbleibenden, standardisierten Bedingungen betrachtet wird. Die einheitliche Absorptionsfunktion wird als Absorptionsquerschnitt pro Molekül bezeichnet. Zeichnet man die Wellenlänge gegenüber den Absorptionsquerschnitten zweier Stoffe auf, die ein Überlappen des Spektrums haben, so resultiert ein in Fig. 8 dargestelltes Diagramm. In Fig. 9 sind die Absorptionsquerschnitte für die Stoffe, dargestellt durch die Proben 80' und 82, nahezu normalisiert und als Funktion der Wellenlänge vom Absorptionsquerschnitt pro Heizwerteinheit dargestellt, wobei die Kurve 80' der Kurve 80 und die Kurve 82' der Kurve 82 entsprechen. Bei einer Wellenlänge λ_1 kann die Absorption des ersten Stoffes ohne Interferenz mit dem Spektrum des zweiten Stoffes gemessen werden. Optische Meßmethoden messen üblicherweise die Absorption

über ein Band von Wellenlängen gleichzeitig, wie es durch die Kurve 90 dargestellt ist, die im Mittel bei λ_1 liegt und als eine optische Untersuchungsfunktion $h_1(\lambda)$ bestimmt ist. Da der Heizwert zur Absorption über einen Bereich interessierenden Bedingungen nahezu linear proportional ist, kann der Heizwert eines einzelnen Stoffes aus der Relation der Formel bestimmt werden

$$HW_1 = K_1 \cdot I_1 \quad (2)$$

$$K_1 = c \int_0^{\infty} h_1(\lambda) \cdot f_1(\lambda) \cdot d\lambda \quad (3)$$

HW_1 ist der Heizwert des ersten Stoffes,
 I_1 ist die anteilige Absorption einer zugehörigen Strahlung innerhalb der gesamten optischen Untersuchungsfunktion h_1 ,
 K_1 ist eine Konstante bezeichnet, deren Funktion oben angegeben ist (Gleichung 3),
 $h_1(\lambda)$ ist eine optische Untersuchungsfunktion, die in ihrer Mitte λ_1 enthält und durch die Kurve 90 gegeben ist,
 $f_1(\lambda)$ ist der Absorptionsquerschnitt je Heizwerteinheit des ersten Stoffes, der durch die Kurve 80' gegeben ist, und
 c ist eine Konstante, die von λ unabhängig ist und durch die optischen Details der verwendeten Apparatur einschließlich der Länge des Absorptionsweges bestimmt ist; sie ist für eine gegebene Vorrichtung bekannt.

Abwandlungen der oben genannten Gleichungen können gemacht werden, um auch ein nichtlineares Verhältnis zwischen Heizwert und Absorption berechnen zu können.

In ähnlicher Weise wird eine Relation für den zweiten Stoff formuliert, und zwar

$$HW_2 = K_2 \cdot I_2 \quad (4)$$

$$K_2 = c \int_0^{\infty} h_2(\lambda) \cdot f_2(\lambda) d\lambda \quad (5)$$

HW_2 ist der Heizwert des zweiten Stoffes,
 I_2 ist die anteilige Absorption einer zugehörigen Strahlung innerhalb der gesamten optischen Untersuchungsfunktion h_2 ,
 K_2 ist eine Konstante, die für eine Abhängigkeit des Heizwertes von der Absorption bei λ_2 des zweiten Stoffes ausgewählt ist,
 $h_2(\lambda)$ ist eine optische Untersuchungsfunktion, die λ_2 in der Mitte enthält und durch die Kurve 92 bezeichnet ist,
 $f_2(\lambda)$ ist der Absorptionsquerschnitt je Heizwerteinheit des zweiten Stoffes, dargestellt durch die Kurve 82', und
 C ist die Vorrichtungskonstante, wie oben bereits beschrieben.

Bei einer Wellenlänge λ_0 liegt Überlappung der Absorptionsquerschnitte des ersten und des zweiten Stoffes vor, dargestellt durch den Schnittpunkt 88, so daß die Stoffe eine identische Heizwertkonstante K_0 haben. Die Feststellung der Absorption einer Mischung aus dem ersten und dem zweiten Stoff in einem unendlich schmalen Wellenband mit λ_0 als Zentrum ist deshalb proportional zum Heizwert einer Mischung hiervon. Weil jedoch die optischen Bestimmungsmethoden normalerweise die Intensität über ein Band von Wellenlängen $\Delta \lambda_0$ messen, wird als optische Untersuchungsfunktion, die eine entsprechende Heizwertkonstante K_0 ergibt, ersatzweise eine solche gewählt, die bei einer Wellenlänge mit ihrer Mitte bei λ'_0 liegt. Die gewünschte optische Untersuchungsfunktion $h'_0(\lambda)$ ist dargestellt durch eine Kurve 94. Der Heizwert HW der Mischung wird bestimmt durch eine Gleichung der Form

$$HW = K_0 \cdot I \quad (6)$$

$$2K_0 = C \int_0^\infty [f_1(\lambda) + f_2(\lambda)] h'_0(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

I ist die gemessene anteilige Absorption einer zugehörigen Strahlung innerhalb der gesamten optischen Untersuchungsfunktion h'_0 ,
 $f_1(\lambda)$ ist der Absorptionsquerschnitt je Heizwerteinheit des ersten Stoffes, dargestellt durch die Kurve 80',

$f_2(\lambda)$ ist der Absorptionsquerschnitt je Wärmewerteinheit des zweiten Stoffes, dargestellt beispielsweise durch die Kurve 82',

K_0 ist die gemeinsame Heizwertkonstante der einzelnen Stoffe,

$h'_0(\lambda)$ ist eine optische Untersuchungsfunktion mit ihrer Mitte bei λ'_0 , und

C ist die Gerätekonstante, wie vorstehend bereits beschrieben.

Es geht aus der Untersuchung der Fig. 9 hervor, daß der Wert für λ'_0 , bei welchem die Heizwertkonstante (K_1) des ersten Stoffes gleich der Heizwertkonstante (K_2) des zweiten Stoffes ist, innerhalb der Breite des Wellenbandes $\Delta\lambda_0$ variiert und zunimmt oder abnimmt. Man kann somit allgemein eine Kurve für λ'_0 gegen $\Delta\lambda_0$ zeichnen, die eine mögliche Lösung entsprechend der Gleichung

$$K_1 = K_2 = K_0 \quad (8)$$

darstellt, in der K_0 eine gemeinsame Heizwertkonstante ist. Diese Kurve ist in Fig. 11 als Kurve 100 dargestellt.

Fig. 10 zeigt ein Diagramm der Wellenlänge gegenüber dem Absorptionsquerschnitt je Wärmewerteinheit für den ersten Stoff, dargestellt durch die Kurve 80', und für einen dritten Stoff, dargestellt durch die Kurve 96. Der dritte Stoff hat ein charakteristisches Spektrum, das sowohl dasjenige des ersten als auch das des zweiten Stoffes überlappt. Eine optische Untersuchungsfunktion $h_0(\lambda)$, dargestellt durch die Kurve 98, hat ein Wellenlängenzentrum bei λ'_0 und eine Bandbreite von $\Delta\lambda_0$, so daß der erste und der dritte Stoff die gleiche Heizwertkonstante K_0 haben.

Wie oben dargelegt, kann das Zentrum der Wellenlängen λ'_0 , bei dem die gemeinsame Heizwertkonstante K_0 ($K_0=K_1=K_3$) vorliegt, entsprechend der Bandbreite $\Delta\lambda_0$ der optischen Untersuchungsfunktion $h_0(\lambda)$ variieren. In Fig. 11 ist als Kurve 100 ein Diagramm der Bandweite gegenüber der optischen Funktionsprobe für das Zentrum der Wellenlänge λ'_0 für die gemeinsame Heizwertkonstante K des ersten

und des zweiten Stoffes darstellt. Die Kurve 102 ist ein entsprechendes Diagramm für den ersten und den dritten Stoff. Da die Stoffe überlappende Spektren haben, können sich die Kurven für den gemeinsamen Heizwert schneiden. Ist dies der Fall, wie dies durch den Punkt 104 in Fig. 11 dargestellt ist, dann existiert eine Kombination der Parameter λ_0 und $\Delta \lambda_0$, die für eine genaue Korrelation der Heizwerte der Mischung dieser drei Stoffe mit der Intensität der Absorption innerhalb eines angegebenen Bereiches durch die optische Untersuchungsfunktion $h_0(\lambda)$ verwendet werden kann. Existiert zwischen zwei oder mehr überlappenden Spektren eine genaue Korrelation, so ist der Wert F in der Funktion für die Berechnung des Gesamtheizwertes, der oben diskutiert ist, gleich.

Überlappende Spektren weiterer Stoffe können bestehen, die eine Charakteristik für die gemeinsame Heizwertkonstante haben, die nahezu der Charakteristik der gemeinsamen Heizwertkonstante anderer Stoffe entspricht. Eine solche Charakteristik ist durch die Kurve 106 dargestellt. Innerhalb des Bereichs relativer Konzentration, der in der Praxis vorkommen kann, kann die Charakteristik des gemeinsamen Heizwertes aller Stoffe ausreichend eng sein, so daß eine einzelne Absorptionsmessung zu einem Gesamtheizwert einer Mischung mit ausreichender Genauigkeit führen kann. In diesen Fällen kann der Wert F in der Funktion für die Berechnung des Gesamtheizwertes empirisch eingestellt werden (normalerweise auf einen Wert zwischen 0,8 und 1,3), um den Genauigkeitsgrad zu erhöhen.

Aus der vorangehenden Beschreibung der Bestimmung des Heizwertes folgt, daß gasförmige Substanzen in der Weise untersucht werden können, daß ähnliche charakteristische Korrelationen zwischen der Strahlungsabsorption und anderen interessierenden Informationen hergestellt werden können.

Die hier beschriebene Erfindung zeigt, daß das Absorptionsspektrum

der Strahlungsenergie einer Mischung von Substanzen in einer solchen Weise untersucht werden kann, daß verwertbare Informationen ohne direkte Bezugnahme auf die Anwesenheit oder die relative Konzentration einzelner Bestandteile erreicht werden.

Es ist erkannt worden, daß die Empfindlichkeit der Ausführung unter Anwendung des Verfahrens der Erfindung begrenzt ist durch die Schwierigkeit der Messung der Strahlungsabsorption über einen weiten Bereich von Konzentrationen und Mischungen. Wegen dieser Begrenzung ist es ratsam, das Verfahren der Erfindung zusammen mit einer Vorrichtung anzuwenden, die je nach Anwendung einen anpaßbaren Bereich, Kompensationsmöglichkeiten und Möglichkeiten zur Kalibrierung aufweist. Solche Möglichkeiten schließen beispielsweise die Austauschbarkeit der Untersuchungszellen im Hinblick auf deren Länge, Mittel für die Messung zusätzlicher wesentlicher Bestandteile entweder einzeln oder gemeinsam und eine geeignete ansteigende Funktion als Teil der Signalverbreitung ein.

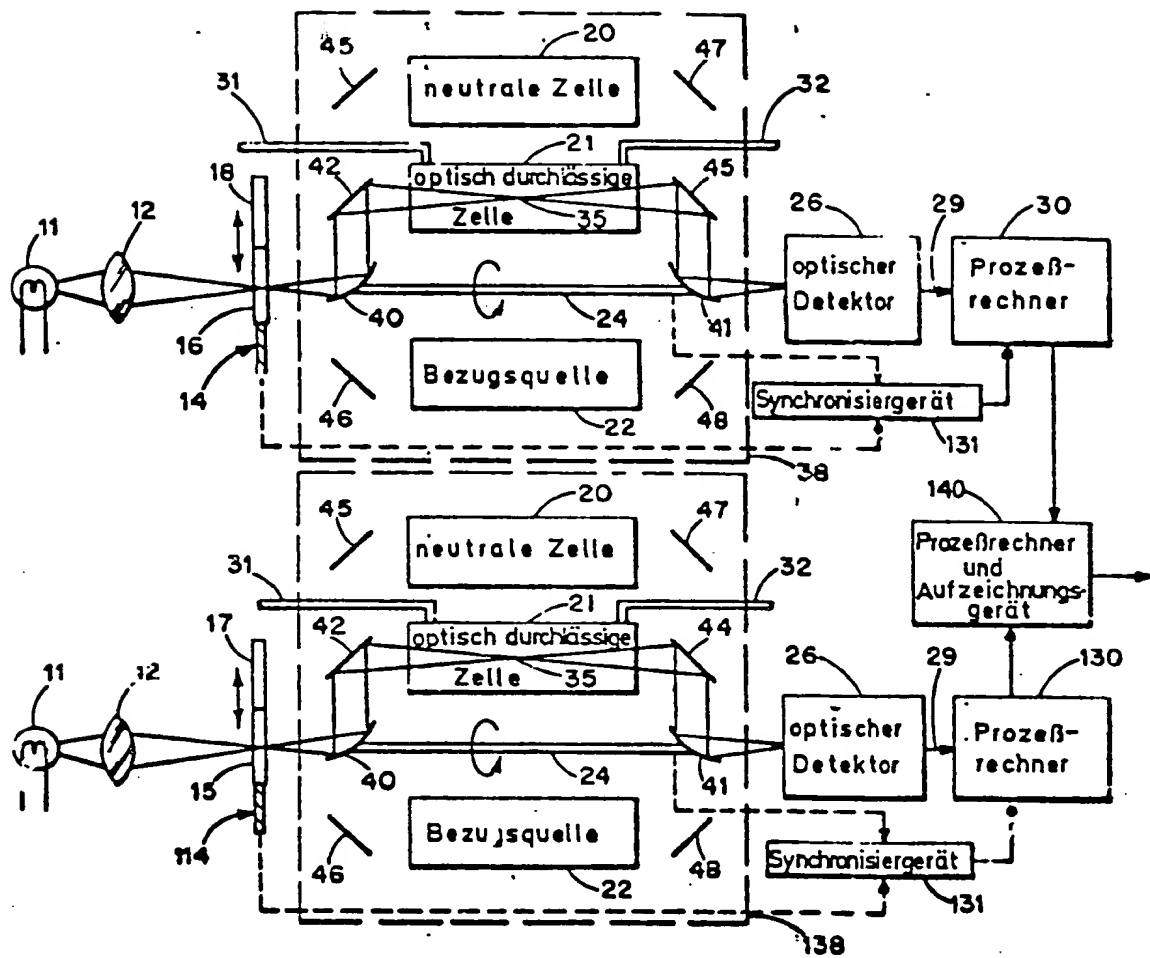


Fig. 5.

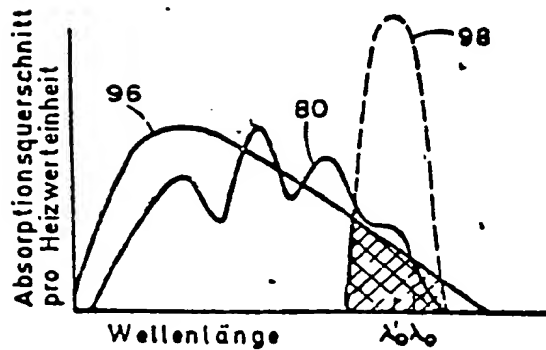


Fig. 10

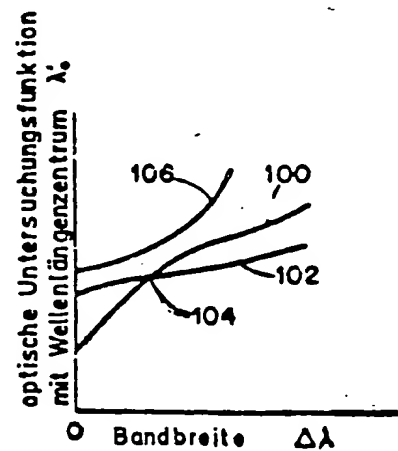


Fig. 11.

709838/0541

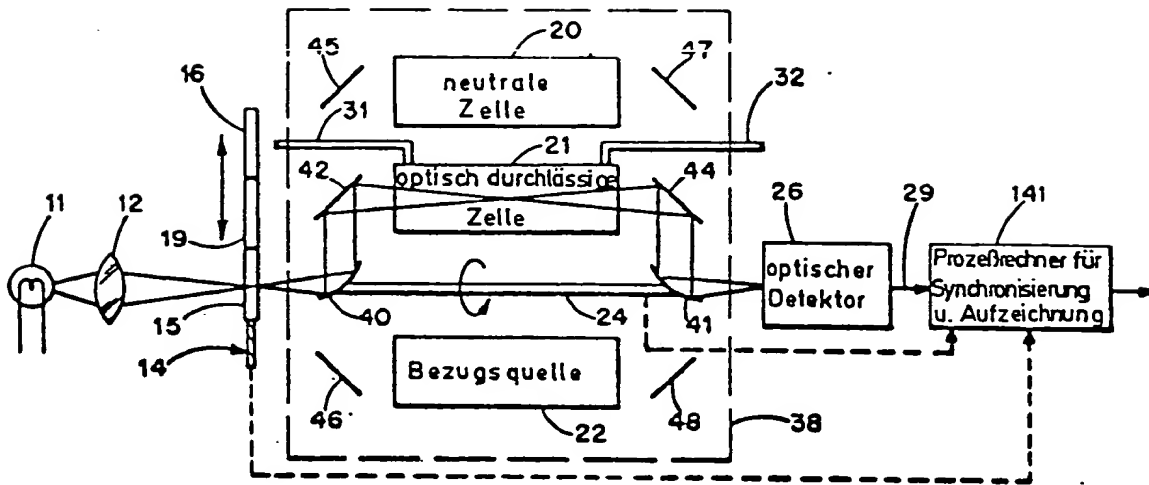


Fig. 6.

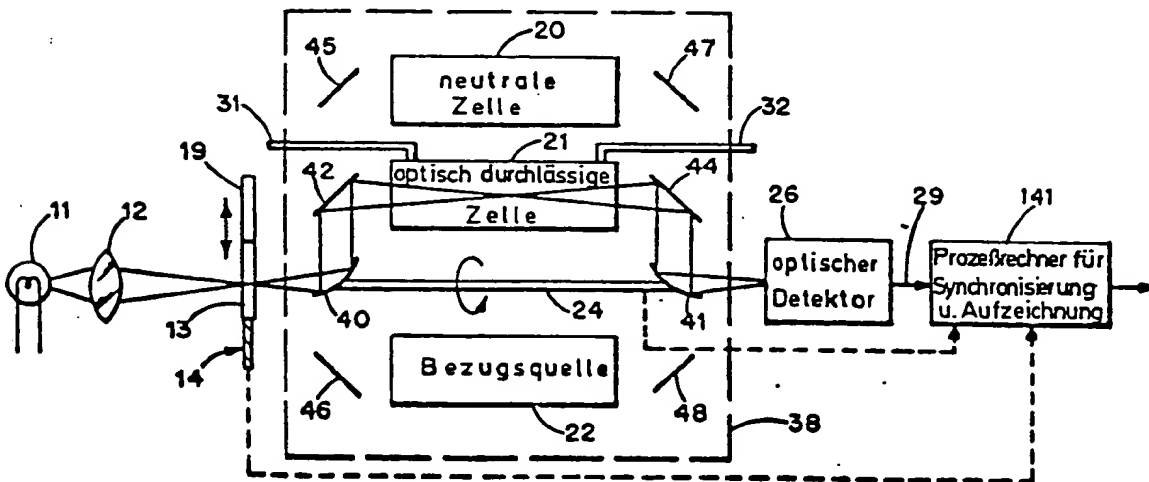


Fig. 7.

2635769

-25-

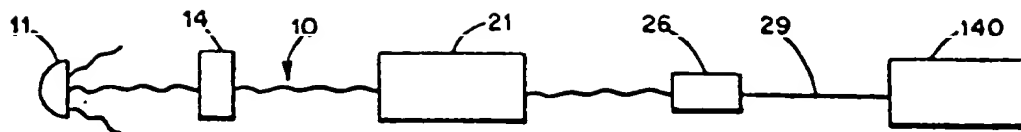


Fig. 1.

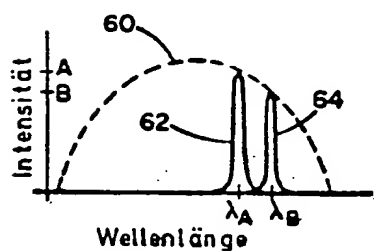


Fig. 2.

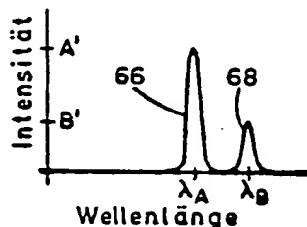


Fig. 3.

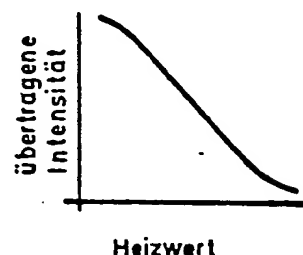


Fig. 4.

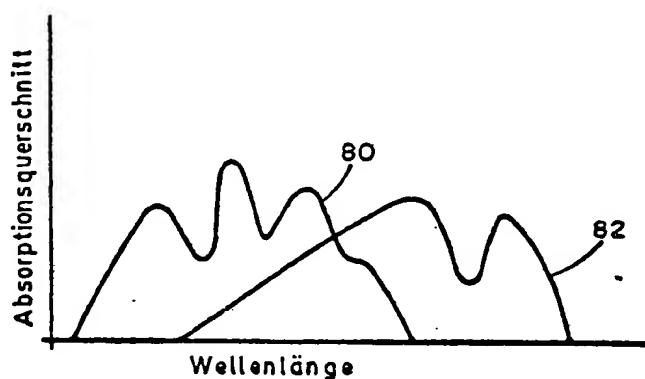


Fig. 8.

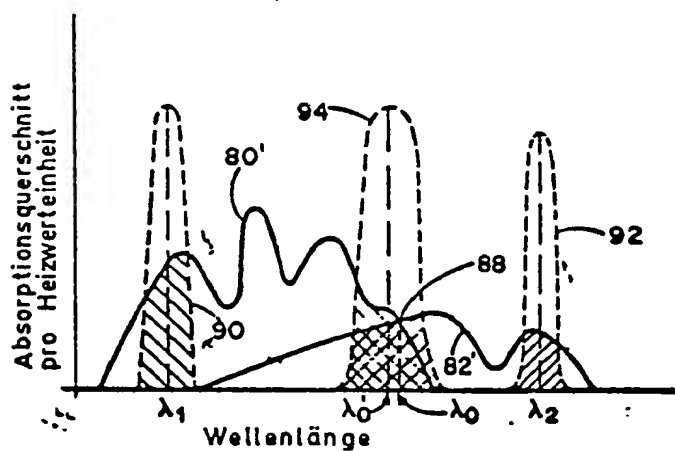


Fig. 9.